

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-193668

(43)Date of publication of application : 10.07.2002

(51)Int.Cl.

C04B 35/495

C23C 14/34

H01L 21/203

H01L 21/316

(21)Application number : 2000-394263

(71)Applicant : NIKKO MATERIALS CO LTD

(22)Date of filing : 26.12.2000

(72)Inventor : SUZUKI SATORU

(54) OXIDE SINTERED BODY AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxide sintered body which uses a MRuO₃ sintered body raw material refined at high purity more than 4N(four nines), can be sintered at lower temperature, and has a perovskite structure shown by a chemical equation of MRuO₃ (M: any one kind of Ca, Sr, and Ba) which can obtain a high density sintered body and a manufacturing method for the same.

SOLUTION: The oxide sintered body has a perivskite structure shown by the chemical equation of MRuO₃ (M: any one kind of Ca, Sr, and Ba) which has features that the total content of an alkali metal element such as Na and K, and Fe, Ni, Co, Cr, Cu, and Al is 100 ppm or less and that relative density is 90% or higher.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-193668

(P 2 0 0 2 - 1 9 3 6 6 8 A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C04B 35/495		C23C 14/34	A 4G030
C23C 14/34		H01L 21/203	S 4K029
H01L 21/203		21/316	Y 5F058
21/316		C04B 35/00	J 5F103

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全4頁)

(21) 出願番号	特願2000-394263 (P 2000-394263)	(71) 出願人	591007860 株式会社日鉱マテリアルズ 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
(22) 出願日	平成12年12月26日 (2000.12.26)	(72) 発明者	鈴木 了 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株 式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内
		(74) 代理人	100093296 弁理士 小越 勇 (外1名)
		F ターム (参考)	4G030 AA08 AA09 AA10 AA26 BA09 CA01 GA27 GA29 4K029 BA50 BD01 CA05 DC05 DC09 5F058 BA20 BC03 BF12 5F103 AA08 BB22 DD27

(54) 【発明の名称】 酸化物焼結体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 4N以上に高純度精製したMRuO₃焼結体原料を使用し、より低温での焼結が可能であり、かつ高密度焼結体を得ることができるMRuO₃ (M:Ca、Sr、Baのいずれか一種以上)の化学式で表されるペロブスカイト構造を有する酸化物焼結体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 Na、Kなどのアルカリ金属元素及びFe、Ni、Co、Cr、Cu、Alの含有量が総計で100ppm以下、U、Thの各元素の含有量が10ppb以下であり、かつ相対密度が90%以上であることを特徴とするMRuO₃ (M:Ca、Sr、Baのいずれか一種以上)の化学式で表されるペロブスカイト構造を有する酸化物焼結体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Na、Kなどのアルカリ金属元素及びFe、Ni、Co、Cr、Cu、Alの含有量が総計で100ppm以下、U、Thの各元素の含有量が10ppb以下であり、かつ相対密度が90%以上であることを特徴とするMRuO₃（M：Ca、Sr、Baのいずれか一種以上）の化学式で表されるペロブスカイト構造を有する酸化物焼結体。

【請求項2】 相対密度が95%以上であることを特徴とする請求項1記載の酸化物焼結体。

【請求項3】 Na、Kなどのアルカリ金属元素及びFe、Ni、Co、Cr、Cu、Alの含有量が総計で100ppm以下、U、Thの各元素の含有量が10ppb以下であり、相対密度が90%以上であるMRuO₃（M：Ca、Sr、Baのいずれか一種以上）の化学式

で表されるペロブスカイト構造を有する酸化物粉を加圧焼結する際、Al₂O₃、若しくはZrO₂等の酸化物又はSi₃N₄、Ru、Pt、Ir、Co、Niで被覆したダイスを用いて加圧焼結することを特徴とする酸化物焼結体の製造方法。

【請求項4】 相対密度が95%以上であることを特徴とする請求項3記載の酸化物焼結体の製造方法。

【請求項5】 焼結温度1200～1400℃で焼結することを特徴とする請求項3又は4に記載の酸化物焼結体の製造方法。

【請求項6】 ホットプレスにより加圧力200kg/cm²以上で加圧焼結することを特徴とする請求項3～5のそれぞれに記載の酸化物焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、4N以上の純度を持ちかつ90%以上の相対密度を有するスパッタリングターゲットに好適な高純度及び高密度Ru系酸化物焼結体及びその製造方法に関し、特に高誘電体あるいは強誘電体薄膜メモリ用電極材を形成する際に、スパッタリングターゲットとしてパーティクルの発生が少なく、均一性に優れた薄膜を形成できる極めて優れたRu系酸化物焼結体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】今日、DRAM、FRAM等のメモリ材としてBSTやPZTの強誘電体薄膜の開発が活発に行われているが、この誘電体薄膜で大きな問題となるのが、膜の疲労特性とデータの保持の特性である。一般に、誘電体メモリ材は基板上のSiO₂上に設けた強誘電体薄膜の電極材としては白金電極が使用されている。しかし、この白金電極はそれ自体がもつ触媒効果により、デバイスプロセス中での水素処理による強誘電体薄膜の水素劣化あるいは電極側への酸素欠陥の局在に起因する疲労劣化という問題があり、上記の特性が十分に得られないという問題がある。このため、白金電極に替

わるものとして、Ru系酸化物焼結体に関心が集まっている。このようなRu系酸化物焼結体（例えばSrRuO₃）から得られた電極材は、バルク抵抗率が10⁻⁵Ω・m以下であり優れた電極材となる可能性をもつものである。

【0003】ところが、Ru系酸化物焼結体、すなわちMRuO₃（M：Ca、Sr、Baのいずれか一種以上）の化学式で表されるペロブスカイト構造を有する酸化物は難焼結体であり、通常の常圧焼結法で得られる密度は70%以下である。一般に、薄膜を形成する場合には、通常Ru系酸化物焼結体ターゲットをスパッタリングすることによって形成されるが、このような低密度のMRuO₃焼結体をターゲットに機械加工すると、歩留りが極めて悪くなり、またこのターゲットを使用してスパッタリングするとパーティクルの発生が非常に多くなり、良好な薄膜の形成が行われない。したがって、電極材としての特性に優れていても、それを薄膜電極として使用する場合には膜の均一性や表面モフォロジー性が悪いという大きな問題を生じた。このため、MRuO₃の高密度化を目途に焼結条件の工夫がなされているが、密度を十分に上げるに至っていないのが現状である。例えば、高密度化には加圧焼結法が有効であるが、ホットプレスで一般に使用されているグラファイトダイスを使用すると、ダイスとMRuO₃が反応してMRuO₃が還元され目的とするMRuO₃焼結体が得られない。また、ダイスの消耗が激しいという問題も発生した。

【0004】一方、信頼性のある半導体としての動作性能を保証するためには、スパッタリング後に形成される上記のような材料中に半導体デバイスに対して有害である不純物を極力低減させることが重要である。すなわち、

- (1) Na、K等のアルカリ金属元素
- (2) U、Th等の放射性元素
- (3) Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Alの遷移金属等の属元素

を極力減少させ、4Nすなわち99.99%（重量）以上の純度をもつことが望ましい。なお、本明細書中で使用する%、ppm、ppbは全て重量%、重量ppm、重量ppbを示す。上記不純物であるNa、K等のアルカリ金属は、ゲート絶縁膜中を容易に移動しMOS-LSI界面特性の劣化の原因となり、U、Th等の放射性元素は該元素より放出するα線によって素子のソフトエラーの原因となり、さらに不純物として含有されるFe、Ni、Co、Cr、Cu、Alの遷移金属等の属元素は界面接合部のトラブルの原因となることが分かっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、有害物質を極力低減させるとともに、焼結方法の改善を図るものであり、4N以上に高純度精製したMRuO₃焼結体原料

を使用し、より低温での焼結が可能であり、かつ高密度焼結体を得ることができる MRuO_3 ($\text{M} : \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ のいずれか一種以上)の化学式で表されるペロブスカイト構造を有する酸化物焼結体及びその製造方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、

1. Na, K などのアルカリ金属元素及び $\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Al}$ の含有量が総計で100ppm以下、 U, Th の各元素の含有量が10ppb以下であり、かつ相対密度が90%以上であることを特徴とする MRuO_3 ($\text{M} : \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ のいずれか一種以上)の化学式で表されるペロブスカイト構造を有する酸化物焼結体
2. 相対密度が95%以上であることを特徴とする上記1記載の酸化物焼結体。
3. Na, K などのアルカリ金属元素及び $\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Al}$ の含有量が総計で100ppm以下、 U, Th の各元素の含有量が10ppb以下であり、相対密度が90%以上である MRuO_3 ($\text{M} : \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ のいずれか一種以上)の化学式で表されるペロブスカイト構造を有する酸化物粉を加圧焼結する際、 Al_2O_3 若しくは ZrO_2 等の酸化物又は $\text{Si}, \text{N}_4, \text{Ru}, \text{Pt}, \text{Ir}, \text{Co}, \text{Ni}$ で被覆したダイスを用いて焼結することを特徴とする酸化物焼結体の製造方法
4. 相対密度が95%以上であることを特徴とする上記2記載の酸化物焼結体の製造方法。
5. 焼結温度1200~1400°Cで焼結することを特徴とする上記3又は4に記載の酸化物焼結体の製造方法
6. ホットプレスにより加圧力200kg/cm²以上で加圧焼結することを特徴とする上記3~5のそれぞれに記載の酸化物焼結体の製造方法。を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】 MRuO_3 ($\text{M} : \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ のいずれか一種以上)の化学式で表されるペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を製造するには、4N以上の高純度精製した SrCO_3 粉、 CaCO_3 粉、 BaCO_3 粉及び RuO_2 粉を用いる。これらの粉末の高純度化には例えば、 SrCO_3 粉、 CaCO_3 粉、 BaCO_3 粉の場合は硝酸塩水溶液からの再結晶法により、また RuO_2 粉の場合は気相精製法により行う。この高純度化により、 Na, K などのアルカリ金属元素及び $\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Al}$ の含有量が総計で100ppm以下、 U, Th 等の放射性元素の各元素の含有量が10ppb以下を達成することができる。焼結に際しては、ホットプレスを使用し、焼結温度1200~1400°Cで焼結することが望ましい。なお、酸化物粉の

比表面積が大きい程、より低温での焼結が可能であり、ダイスとの反応を抑制し高温で焼結した場合と同程度の高密度焼結体を得ることができる。

【0008】さらに、高温での焼結に使用されているグラファイトダイスと MRuO_3 との反応を抑制するために、 Al_2O_3 若しくは ZrO_2 等の酸化物又は $\text{Si}, \text{N}_4, \text{Ru}, \text{Pt}, \text{Ir}, \text{Co}, \text{Ni}$ で被覆したダイスを用いて焼結を行う。この焼結条件は重要である。従来は上記のようなグラファイトダイスと MRuO_3 との反応を抑制するために1000°C以下の温度で焼結をせざるを得なかった。したがって、十分に密度が上がらずターゲットへの機械加工又はターゲットのスパッタリング中に割れが入ることがあり、歩留りを著しく下げていたのであるが、上記の焼結工程の改善により、相対密度90%以上、さらには95%以上を達成することができ、抗折力を著しく高めることができた。これによって、ターゲットへの機械加工又はターゲットの取扱いで割れが発生することがなく、歩留りは著しく向上した。しかもスパッタリング後の薄膜は均一性に優れ、誘電体薄膜メモリー用電極材として極めて優れた特性の薄膜を得ることができた。

【0009】

【実施例及び比較例】次に、実施例に基づいて本発明を説明する。実施例は発明を容易に理解するためのものであり、これによって本発明を制限されるものではない。すなわち、本発明は本発明の技術思想に基づく他の実施例及び変形を包含するものである。

(実施例1) 4N以上の高純度精製した SrCO_3 粉及び RuO_2 粉を用いて $\text{Sr} : \text{Ru} = 1 : 1$ (モル比)となるように秤量し湿式混合した後、900°Cで10時間大気中で熱合成することにより、 SrRuO_3 単相粉末を得た。次に、この SrRuO_3 単相粉末を部分安定化ジルコニアで被覆したグラファイトダイスを用いて、1200°C、1300°C、1400°Cの各温度で300kg/cm²、2時間保持のホットプレス焼成をアルゴンガス雰囲気で行った。この結果、得られた焼結体は表面近傍に若干の還元層が認められたが、割れやクラックの発生の無い焼結体を得られた。これらの相対密度は、下記表1に示すようにいずれも90%以上であり、また1400°Cの常圧焼結で作製した相対密度58%焼結体の抗折力76kg/cm²の4倍近い強度となった。さらに、4端針法で測定したバルク比抵抗は300μΩcm以下となり、常圧焼結法で作製したものより100μΩcm以上低くなった。

【0010】(実施例2) ホットプレス条件を1400°C、200kg/cm²とした以外は実施例1と同条件で作製した焼結体の特性は、同様に表1に示すように相対密度91%、抗折力277kg/cm²であり、良好な焼結体を得られた。

【0011】(実施例3) 4N以上の高純度精製したC

aCO₃ 粉及びRuO₂ 粉を用いてCa:Ru=1:1 (モル比)となるように秤量し湿式混合した後、800°Cで10時間大気中で熱合成することにより、CaRuO₃ 単相粉末を得た。次に、このCaRuO₃ 単相粉末を部分安定化ジルコニアで被覆したグラファイトダイスを用い、1400°Cで300kg/cm²、2時間保持のホットプレス焼成をアルゴンガス雰囲気中で行った。同様に表1に示すように、得られた焼結体の相対密度は97%となり、また、抗折力、比抵抗とも良好であった。

【0012】(実施例4) 4N以上の高純度精製したBaCO₃ 粉及びRuO₂ 粉を用いてBa:Ru=1:1 (モル比)となるように秤量し湿式混合した後、1050°Cで10時間大気中で熱合成することにより、BaRuO₃ 単相粉末を得た。次に、このBaRuO₃ 単相粉末を部分安定化ジルコニアで被覆したグラファイトダイスを用い、1400°Cで300kg/cm²、2時間保持のホットプレス焼成をアルゴンガス雰囲気中で行った。同様に表1に示すように、得られた焼結体の相対密度は93%となり、また、抗折力、比抵抗とも良好であった。

【0013】(比較例1) 実施例1と同条件で合成したSrCO₃ 粉を1500kg/cm² で成形した後、大

気中1400°Cで10時間の常圧焼結を行った。これは本発明の焼成圧力の範囲外である。得られた焼結体の相対密度は58%であり、ほとんど焼結が進行していなかった。また、表1に示すように、抗折力も76kg/cm² と低く、ターゲット加工に耐えるものではなかった。

【0014】(比較例2) 実施例1と同条件で合成したSrRuO₃ 粉を1000°C及び1100°Cの温度で、300kg/cm²、2時間保持のホットプレス焼成をアルゴンガス雰囲気中で行った。これらの焼成温度は本発明の温度範囲外である。表1に示すように、得られた焼結体の相対密度は80%以下であり、実施例1で得られた焼結体の抗折力の1/2以下であった。

【0015】(比較例3) 実施例1と同条件で合成したSrRuO₃ 粉を1400°C、100kg/cm²、2時間保持のホットプレス焼成をアルゴンガス雰囲気中で行った。この焼成圧力は本発明の範囲外である。表1に示すように、得られた焼結体の相対密度は80%で、抗折力も実施例1で得られた焼結体の約1/2程度であった。

【0016】

【表1】

実施例及び比較例の焼成条件と焼結体特性一覧

	焼成温度 (°C)	焼成圧力 (kg/cm ²)	相対 密度	抗折力 (kg/cm ²)	比抵抗 (μΩ cm)	判定
実施例1	1200	300	92	300	300	○
	1300	300	94	305	255	○
	1400	300	96	300	260	○
実施例2	1400	200	91	277	310	○
実施例3	1400	300	97	350	330	○
実施例4	1400	300	93	290	260	○
比較例1	1400	0	58	76	460	×
比較例2	1000	300	62	80	420	×
	1100	300	78	150	380	×
比較例3	1400	100	80	155	330	×

○は相対密度、抗折力、比抵抗いずれも良好であり、×はそれらが不良な焼結体を意味する。

【0017】

【発明の効果】本発明の高純度及び高密度Ru系酸化物焼結体は4N以上の純度を持ち、かつ90%以上の相対密度を有し、抗折力が高いという著しい特徴があり、ス

40 パッタリングターゲットへの機械加工中に割れ等の発生がなく、歩留りを向上させることができる該ターゲットの製造に好適なRu系酸化物焼結体を得ることができるという優れた効果を有する。